



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 25 853 A 1**

⑤① Int. Cl. 6:
C 04 B 22/14
C 04 B 22/06
C 04 B 24/04
C 04 B 24/24
// C 04 B 103:10

②① Aktenzeichen: 196 25 853.7
②② Anmeldetag: 27. 6. 96
④③ Offenlegungstag: 2. 1. 97

DE 196 25 853 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
28.06.95 GB 9513116

⑦① Anmelder:
Sandoz-Patent-GmbH, 79539 Lörrach, DE

⑦② Erfinder:
Angelskar, Terye, Schlieren, CH; Leikauf, Bernhard,
Dr., Linn, CH; Gebhardt, Helmut, Zürich, CH; Mader,
Valentina, Nussbaumen, CH

⑤④ Betonbeschleuniger

⑤⑦ Eine Beschleunigermischung zur Verwendung für das Spritzen von zementartigen Zusammensetzungen, wie Spritzbeton, umfassend (a) eine Verbindung ausgewählt aus Aluminiumhydroxid und Aluminiumhydroxysulfat und (b) eine saure Substanz, die im wesentlichen mit der Verbindung nicht reagiert. Die bevorzugten sauren Substanzen sind organische Säuren.

DE 196 25 853 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Beschleuniger zur Verwendung für zementartige Zusammensetzungen, die durch Spritzen aufgetragen werden.

Das Auftragen von zementartigen Zusammensetzungen auf Substrate, wie Felsoberflächen, durch Spritzen ist eine wohlbekannte Technologie. Die Erfordernisse, daß die Zusammensetzung ausreichend fließfähig ist, um zu einer Spritzdüse befördert zu werden, und beim Auftreffen auf dem Substrat ausreichend schnell härtet, wurden erfüllt durch die Injektion eines Beschleunigers an der Düse. Übliche Beschleuniger enthalten Substanzen, wie "Wasserglas" (Natriumsilicat), Natriumaluminat, Calciumchlorid und Alkalihydroxide. Obwohl diese Materialien eine gute Leistung bringen, entstehen durch die starke Alkalinität vieler dieser Materialien in der Umgebung der Spritzvorgänge, insbesondere in geschlossenen Räumen, wie Tunnels, sehr unangenehme Bedingungen, was eine Schutzausstattung erfordert.

Es bestand daher ein erhebliches Interesse an der Entwicklung von alkalifreien Beschleunigern für spritzbare, zementartige Zusammensetzungen. Ein Beispiel ist die Verwendung von Mischungen, die Aluminiumhydroxid enthalten. Zum Beispiel beschreibt EP-B 0 076 927 einen alkalifreien Beschleuniger, der Aluminiumhydroxid in Kombination mit einem oder mehreren löslichen Aluminiumsalzen enthält. Aluminiumhydroxid ist gut geeignet, hat aber einen großen Nachteil, da wäßrige Dispersionen von Aluminiumhydroxid (die für die sofortige Verwendung fertig sind) nicht lagerstabil sind und nach nur wenigen Tagen nutzlos werden.

Es wurde nun gefunden, daß eine Kombination bestimmter Aluminiumverbindungen mit bestimmten Säuren die Herstellung einer lagerstabilen Mischung zuläßt. Außerdem ist eine bessere Leistung bei geringer Alkalinität möglich. Es wird daher erfindungsgemäß eine beschleunigende Mischung für eine spritzbare zementartige Zusammensetzung bereitgestellt, die eine Verbindung ausgewählt aus Aluminiumhydroxid und Aluminiumhydroxysulfat und eine saure Substanz, die im wesentlichen mit der Verbindung nicht reagiert, umfaßt.

Das erfindungsgemäß verwendete Aluminiumhydroxid und das erfindungsgemäß verwendete Aluminiumhydroxysulfat sind leicht im Handel erhältliche Materialien. Das Hydroxysulfat ist besonders gut geeignet und ist das bevorzugte Material für die Zwecke der Erfindung. Ein typisches Beispiel dieses Materials ist "Gezedral" L (Marke) von Giulini Chemie GmbH, Ludwigshafen/Rhein, Deutschland.

Unter "saurer Substanz" wird eine Substanz verstanden, die in wäßriger Lösung einen pH von weniger als 7 hat. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ist es wesentlich, daß die Substanz zumindest etwas in Wasser löslich ist. Es ist auch wesentlich, daß die saure Substanz im wesentlichen nicht mit der Verbindung reagiert; hierunter wird verstanden, daß, obwohl eine geringe Reaktionsrate nicht schädlich ist, eine Reaktion nicht in einem wesentlichen Ausmaß auftreten sollte, die die Art der Verbindung wesentlich verändert. Bevorzugt reagieren nicht mehr als 10% der Verbindung mit der sauren Substanz. Auf dieser Basis können viele starke Mineralsäuren nicht für die Durchführung der Erfindung verwendet werden. Relativ schwache anorganische Säuren, wie Borsäure, liefern gute Ergebnisse.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind die bevorzugten sauren Substanzen jedoch organisch. Eine organische Substanz zur Verwendung für die vorliegende Erfindung hat die folgenden Merkmale:

1. Sie hat mindestens zwei Kohlenstoffatome (was die Kohlenstoffatome der vorhandenen Carboxylgruppen einschließt);
2. Die Acidität entsteht durch die Gegenwart mindestens einer Carboxylgruppe und/oder mindestens einer Sulfonsäuregruppe.

Es ist wesentlich, daß die Zugabe von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung der organischen Verbindung, zu einer Mischung aus 25% Aluminiumhydroxid/hydroxysulfat und Rest-Wasser, eine Mischung erzeugt mit einem pH von kleiner 7, bevorzugt 4 bis 6. Daher sind große Moleküle, wie Polymere, die relativ wenige saure Gruppen enthalten, keine geeigneten organischen Verbindungen für die Zwecke der Erfindung.

Die Verbindungen, die die besten Ergebnisse liefern, sind C₁—C₆-Alkansäuren, insbesondere Ethansäure (Essigsäure). Gute Ergebnisse werden auch von einer Anzahl von Dicarbonsäure geliefert, insbesondere Oxalsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure und Glutarsäure. Sulfonsäurehaltige Verbindungen, die gute Ergebnisse liefern, schließen Amidosulfonsäure, Benzolsulfonsäure und Methansulfonsäure ein.

Die organischen Verbindungen können in fester oder flüssiger Form sein. Da die Mischung im allgemeinen als wäßrige Lösung oder Dispersion an der Düse zugegeben wird, werden die Komponenten der Mischung dem Wasser in geeigneten Konzentrationen zugemischt und dann in die Düse injiziert. Die Anteile der Komponenten, bezogen auf das Gewicht, sind für Aluminiumhydroxid/hydroxysulfat 10 bis 35%, für die organische Verbindung 0,1 bis 10% und für Wasser 50 bis 90%. Die bevorzugten Bereiche sind 20 bis 30%, 0,5 bis 5%, bzw. 65 bis 80%. Ein wesentliches Merkmal der Erfindung ist es, daß eine flüssige Mischung, die fertig für die Verwendung ist (oder ein flüssiges Konzentrat, das verdünnbar ist), über lange Zeiträume lagerstabil ist.

Außer diesen wesentlichen Komponenten können andere Komponenten zugegeben werden, die die Zusammensetzung in irgendeiner Weise verbessern. Eine solche Komponente ist Ethylenglycol, das typischerweise in einem Anteil von bis zu 30 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung zugegeben wird. Dies fördert die Stabilisierung der Zusammensetzung.

Weitere zusätzliche Komponenten können die Eigenschaften der gespritzten zementartigen Zusammensetzungen verbessern. Zwei von diesen Komponenten sind Amine und Polymere, die Carboxylgruppen enthalten. Die Amine sind bevorzugt Alkanolamine, insbesondere Diethanolamin und Triethanolamin, die bevorzugt in einem Anteil von 0,1 bis 5%, bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-% bezogen auf die gesamte Mischung, vorhanden sind.

Die für diesen Aspekt der Erfindung geeigneten Polymere sind Polymere, die geeignete Carboxylgruppen in

der Seitenkette tragen. Die Carboxylgruppe kann ein Carboxylrest sein, und jedes Polymer mit solchen Resten, das die anderen, im folgenden beschriebenen Parameter erfüllt, ist für die Erfindung geeignet. Beispiele schließen Poly(acryl)- und Poly(methacryl)säuren und Mischungen und Copolymere von Meth(acryl)säure mit anderen Comonomeren ein. Bevorzugte Monomere sind jedoch "Kamm"-artige Polymere, das heißt Polymere, die ein Polymergerüst (dessen chemische Natur im wesentlichen für die Durchführung der Erfindung irrelevant ist) aufweisen, an denen carboxylresthaltige Gruppen hängen. Die Gruppen können bis zu 100 Einheiten lang sein und können Monomerreste, zum Beispiel von (Meth)acrylsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure, umfassen. Es ist bevorzugt, daß die Gruppen vollständig aus (Meth)acrylsäureresten bestehen.

Ein bevorzugtes Gerüst ist ein statistisches Additionspolymer, bei dem bei einem der Monomere, aus dem es zusammengesetzt ist, vor der Polymerisation mehr als eine und bevorzugt zwei polymerisierbare Doppelbindungen vorhanden sind. Ein bevorzugtes Monomer mit mehr als einer Doppelbindung ist Butadien, und ein bevorzugtes Copolymer ist ein Styrol-Butadien-Copolymer. Auf ein solches Copolymer (das Doppelbindungen in Seitenketten und/oder in der Kette haben kann), können carboxylgruppenhaltige Monomere, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure propfocopolymerisiert werden. Beispiele für bevorzugte Copolymere sind Styrol-Butadien, das mit Acrylsäure copolymerisiert wurde und Styrol/Butadien/Malein-(oder Fumar)säure-Terpolymer.

Die erfindungsgemäßen Polymere haben ein Molekulargewicht von mehr als 20 000 und sind bei Raumtemperatur fest. Sie haben auch eine begrenzte Löslichkeit in Wasser, wobei sie am besten dispergierbar sind (nie vollständig löslich), aber äußerst löslich in alkalischen Medien sind (zum Beispiel einer fließfähigen zementartigen Mischung). Im Fall von Poly(meth)acrylsäure und Polymeren, die inhärent in Wasser löslich sind, ist es möglich, solche Polymere in einer solchen Form herzustellen, daß die notwendige Löslichkeit erreicht wird, zum Beispiel in Teilchenform. Sie werden zu der zementartigen Mischung als wäßrige Dispersion in solcher Weise zugegeben, daß die Menge an Polymer, bezogen auf das Gewicht des Zements, 0,01 bis 3% ist.

Typische Beispiele für geeignete, im Handel erhältliche Materialien sind die, die unter dem Markennamen "Synthomer" (von Synthomer Chemie GmbH, Frankfurt/Main, Deutschland) erhältlich sind. Ein besonders geeignetes Beispiel ist "Synthomer" 9523 (ein Methacrylsäure-Styrol-Butadien-Copolymer). Ein weiteres geeignetes, im Handel erhältliches Produkt ist "Polyacryl" AD (von Polygon Chemie AG, Olten, Schweiz).

Die Kombination aus Aluminiumhydroxid/hydroxysulfat, Amin und Polymer, wie oben beschrieben, zur Verwendung für zementartige Spritzzusammensetzungen wird in der korrespondierenden britischen Patentanmeldung 94 16 114 beschrieben, deren Inhalt hier durch Bezugnahme eingeschlossen wird. Es wurde nun gefunden, daß die Einarbeitung einer organischen Verbindung, wie oben beschrieben, zu einer wesentlichen Verbesserung von Eigenschaften, wie der Festigkeitsentwicklung, führt. Die Erfindung liefert daher ein Verfahren zum Spritzen einer zementartigen Zusammensetzung auf ein Substrat aus einer Düse, das die Zugabe einer beschleunigenden Mischung, wie oben definiert, zu der Zusammensetzung an der Düse umfaßt. Die Erfindung liefert auch eine gespritzte zementartige Zusammensetzung auf einem Substrat, die eine beschleunigende Mischung, wie oben beschrieben, umfaßt.

Die Erfindung wird weiter beschrieben unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele:

Beispiele 1 bis 36

Eine Standardmörtelzusammensetzung wird hergestellt, indem die folgenden Komponenten vermischt werden:

Standardsand (DIN EN 196-1)	1800 Teile
Portlandzement	450 Teile
Wasser	200 Teile
Superverflüssiger*	4,5 Teile
organisches saures Additiv	18 Teile

* "Rheobuild" (Marke) 3520 von MBT (Schweiz)

Das organische saure Additiv ist eine Mischung aus Wasser, einer organischen Säure und einem im Handel erhältlichen Aluminiumhydroxysulfat ("Gezedral" (Marke) L von Giuliani Chemie GmbH wird verwendet). Die verwendeten Säuren sind in den Tabellen 1 bis 4 aufgelistet. Zusätzlich zu diesen Grundmaterialien können auch Materialien vorhanden sein, die in den Tabellen 1 bis 4 angegeben sind:

DEA	Diethanolamin	
TEA	Triethanolamin	
Rh 3520	"Rheobuild" (Marke) 3520 Styrol-Maleinsäureanhydridcopolymer als Superverflüssiger	60
Copolymer	"Synthomer" 9523 Acrylcopolymer	
Rh 3040	"Rheobuild" 3040 Styrol-Maleinsäureanhydridcopolymer als Superverflüssiger	
Al	"Gezedral" L Aluminiumhydroxysulfat	
Melment	"Melment" (Marke) Melaminsulfonat als Superverflüssiger	65

Die in den Beispielen 3, 28, 29, 30, 34, 35 und 36 verwendete Polyacrylsäure hat ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 5000.

Das organische saure Additiv wird wie folgt hergestellt:

Die Säure wird unter Rühren zu Wasser zugegeben. Wenn sie gelöst ist, werden das Alkanolamin (falls verwendet) und das Copolymer (falls verwendet) zugegeben und das Rühren fortgesetzt, bis die Mischung homogen ist. Der Verflüssiger (falls verwendet) wird dann unter Rühren zugegeben. Diese Mischung wird drei Minuten lang gerührt. Schließlich wird das Aluminiumhydroxysulfat kontinuierlich unter Rühren zugegeben.

Die Mörtelzusammensetzungen werden im Hinblick auf die Abbindezeit und die Druckfestigkeit getestet, und die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 4 gezeigt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Materialien								
Wasser	65.00	65.00	65.00	65.00	65.00	65.00	65.00	44.00
Salicylsäure	5.00							
Oxalsäure		5.00						
Polyacrylsäure			5.00					
Amidosulfonsäure				5.00				
Propionsäure					5.00			
Benzoessäure						5.00		
Citronensäure							5.00	16.00
DEA								10.00
Al	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
Erstarrungsbeginn (Min.)	20'	8'	55'	55'	6.5'	22'	10'	26'
Erstarrungsende (Min.)	60'	30'					20'	41'
24 h (N/mm ²)		18.0	14.4	17.7	17.2	16.7	2.9	
2 d (N/mm ²)							16.2	0.8
7 d (N/mm ²)							23.9	33.1

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Tabelle 2

Beispiel Nr.	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Materialien										
Wasser	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	68.00	68.00	68.00	68.00	65.00
Methansulfonsäure	2.00									
Benzolsulfonsäure		2.00								
Propionsäure			2.00							
Methacrylsäure				2.00						
Essigsäure					2.00					
Gluconsäure						2.00				
Äpfelsäure							2.00			
Weinsäure								2.00		
Polyethylengly- colsäure									2.00	
Gluconsäure										5.00
Rh 3520	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00					
Al	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
Erstarrungsbeginn (Min.)							5'	8'30''	6'	
Erstarrungsende (Min.)							11'	16'	21'	
6 h (N/mm ²)		2.0	2.1	2.5	2.2			0.5	0.7	
24 h (N/mm ²)	18.7	18.0	18.2	18.4	17.3	13.0	13	10.9	13	13.4
2 d (N/mm ²)						17.4	22.5	21.4	18.4	25.6

Tabelle 3

Beispiel	Nr.	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Materialien													
Wasser		61.00	60.50	61.00	60.50	61.00	60.50	63.00	61.4	59.00	62.00	60.40	59.00
Wohnstoffe		1.00	1.00										
Glucosamin				1.00	1.00								
Oxaleure						1.00	1.00	1.00	1.00	1.00			
Polyacryl- eure											2.00	2.00	2.00
Copolymer								6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
TEA			0.50		0.50		0.50						
Malament									1.6			1.6	
Rh 3040										4.00			4.00
Rh 3520		8.00	6.00	8.00	8.00	8.00	8.00						
Al		30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
Erstarungs- beginn(Min.)		5'00''	5'00''	3'50''	3'50''	3'10''	3'15''	4'30''	3'30''	4'00''	4'30''	4'35''	5'00''
Erstarungs- ende(Min.)		10'00''	8'00''	7'00''	8'00''	6'15''	6'30''	13'20''	13'50''	9'00''	8'30''	8'30''	9'15''
6 h (N/mm ²)		1.9	1.4	1.9	1.7	2.6	2.1	1.5	1.4	1.6	1.6	1.7	1.4
24 h (N/mm ²)		17.7	20.3	15.5	15	19.5	19.7	17.0	16.3	16.9	16.0	16.65	15.1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 4

Beispiel Nr.	31	32	33	34	35	36
Materialien						
Wasser	62.70	61.10	58.7	61.4	59.80	57.4
Oxalsäure	1.30	1.30	1.30			
Polyacrylsäure				2.60	2.60	2.6
Copolymer	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
Melment		1.60			1.6	
Rh 3040			4.00			4.00
Al	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
Erstarrungsbeginn (Min.)	2'40''	2'30''	3'20''	3'00''	2'40''	3'30''
Erstarrungsende (Min.)	13'20''	7'30''	7'30''	11'30''	9'30''	12'30''
6 h (N/mm ²)	1.2	1.2	1.2	1.0	1.3	0.9
24 h (N/mm ²)	17.1	17.7	16.8	15.2	16.4	14.9
2 d (N/mm ²)	22.3	23.9	24.5	21.8	23.9	23.4

Beispiele 37 bis 40

Eine Anzahl von Zusammensetzungen auf Aluminiumhydroxysulfatbasis werden hergestellt unter Verwendung der in Tabelle 5 gezeigten Materialien und bezüglich der Lagerstabilität getestet. Die Zusammensetzungen wurden bei zwei verschiedenen Temperaturen während einer Anzahl von Tagen getestet, nämlich bei 20°C und 35°C, und die Testmethoden sind pH, Ford-Becher DIN Nr. 4 – Zeit und RVT Brookfield-Viskosität (Spindel

Nr. 1 bei 50 UpM bei Materialien mit geringer Viskosität (weniger als 200 mPa·s), Nr. 2 bei 50 UpM für Viskositäten von mehr als 200 mPa·s und Nr. 7 bei 20 UpM für Pasten). Die Ergebnisse sind in den Tabelle 6 und 7 gezeigt.

Tabelle 5

5

Beispiel Nr.	37	38	39	40
"Gezedral" L	30.00	30.00	30.00	30.00
Essigsäure	1.00	-	-	-
Oxalsäure	-	1.00	-	-
Weinsäure	-	-	8.00	-
"Synthomer"	12.00	12.00	12.00	12.00
"Rheobuild" 3520	4.00	4.00	4.00	4.00
Entschäumer*	0.05	0.05	0.05	0.05
Wasser	52.95	52.95	52.95	53.95

10

15

20

* "Agitan" (Marke) (Entschäumer auf Siliconbasis, 4% aktives Material)

25

Tabelle 6

30

20°C

Beispiel Nr.	37	38	39	40
pH beim Vermischen	5.0	5.5	5.5	6.2
nach 1 Tag	5.3	5.8	5.6	6.3
nach 7 Tagen	5.6	6.0	5.9	5.6
Ford-Becher (s)				
beim Vermischen	17.00	15.00	15.00	-
nach 1 Tag	17.00	15.00	15.00	-
nach 7 Tagen	18.00	17.00	15.00	-
Brookfield Viskosität (mPa·s)				
beim Vermischen	51.00	44.00	45.00	54000
nach 1 Tag	51.00	44.00	45.00	-
nach 7 Tagen	96.00	92.00	44.00	56000

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 7

35°C

Beispiel Nr.	37	38	39	40
pH beim Vermischen	5.0	5.5	5.0	6.1
nach 1 Tag	5.0	5.5	5.0	6.1
nach 7 Tagen	5.6	6.0	5.9	5.6
Ford-Becher (s)				
beim Vermischen	17.00	15.00	15.00	-
nach 1 Tag	17.00	15.00	15.00	-
nach 7 Tagen	39.00	47.00	23.00	-
Brookfield Viskosität (mPa·s)				
beim Vermischen	51.00	44.00	45.00	54000
nach 1 Tag	51.00	44.00	45.00	-
nach 7 Tagen	204.00	496.00	140.00	120000

Es ist klar ersichtlich, daß die Viskosität des Materials von Beispiel 40 anfangs hoch ist und beträchtlich ansteigt, während die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen fließfähig bleiben. Es gibt keine Messung im Ford-Becher für das Material von Beispiel 40, da es zu viskos ist, um durch einen Ford-Becher zu fließen. Ein Merkmal der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist es, daß der pH nach 7 Tagen leicht ansteigt und sich dann stabilisiert, wobei er im wesentlichen bei diesem Wert mehrere Monate lang unverändert bleibt.

Patentansprüche

1. Beschleunigermischung für eine spritzbare zementartige Zusammensetzung umfassend (a) eine Verbindung ausgewählt aus Aluminiumhydroxid und Aluminiumhydroxysulfat und (b) einer sauren Substanz, die im wesentlichen mit der Verbindung (a) nicht reagiert.
2. Beschleunigermischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die saure Substanz eine schwache organische Säure ist.
3. Beschleunigermischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die saure Substanz eine organische Substanz ist, die
 - a) mindestens zwei Kohlenstoffatome hat (einschließlich der Kohlenstoffatome der vorhandenen Carboxylgruppen) und
 - b) deren Acidität von der Gegenwart mindestens einer Carboxylgruppe und/oder mindestens einer Sulfonsäuregruppe stammt.
4. Beschleunigermischung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die saure Substanz eine C₁—C₆-Alkansäure ist.
5. Beschleunigermischung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die saure Substanz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Oxalsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Amidosulfonsäure, Benzolsulfonsäure und Methansulfonsäure.
6. Beschleunigermischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung zusätzlich Ethylenglycol in einem Anteil von bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, enthält.
7. Beschleunigermischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung zusätzlich mindestens ein Amin und/oder Polymer mit Carboxylresten enthält.
8. Beschleunigermischung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein "Kamm"-artiges Polymer mit daran hängenden carboxylresthaltigen Gruppen ist.
9. Verfahren zum Spritzen einer zementartigen Zusammensetzung auf ein Substrat aus einer Düse, gekennzeichnet durch die Zugabe der Beschleunigermischung nach Anspruch 1 zu der Zusammensetzung an der Düse.
10. Gespritzte zementartige Zusammensetzung auf einem Substrat enthaltend eine Beschleunigmischung nach Anspruch 1.